

L10 ANSWER 3 OF 8 HCAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 1992:449862 HCAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 117:49862
TITLE: Manufacture of lactone-modified epoxy resins
INVENTOR(S): Yugawa, Takao; Miho, Takuya
PATENT ASSIGNEE(S): Daicel Chemical Industries, Ltd., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
CODEN: JKXXAF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: C08G059-14
CLASSIFICATION: 37-3 (Plastics Manufacture and Processing)
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 03221517	A2	19910930	JP 1990-18748	19900129
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1990-18748	19900129

ABSTRACT:

Lactone-modified epoxy resins are manufd. by reaction A) (hydrogenated) bisphenols are added to low-mol. wt. (hydrogenated) bisphenol-based epoxy resins (epoxy equiv 150-230) and reaction B) lactones are polymd. onto OH in the epoxy resins obtained by the reaction A by ring-opening polymn.; A and B are performed at the same time in the same reaction process by mixing the (hydrogenated) low-mol. wt. epoxy resins, (hydrogenated) bisphenols, and lactones at the same time. Thus, Epikote 828 1000, bisphenol A 300, and ϵ -caprolactone 1300 parts were mixed and heated to 120°, distd. in vacuo to remove water, then heated at 170° in the presence of Me₄NCl and Ti(OBu)₄ under N atm. for 8 h to give a modified epoxy resin with epoxy equiv 982 g/equiv, viscosity at 50° 33,800 cP, and polydispersity 4.82.

⑫ 公開特許公報(A)

平3-221517

⑤ Int. Cl.⁵

C 08 G 59/14

識別記号

NHB

庁内整理番号

8416-4 J

④ 公開 平成3年(1991)9月30日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 変性エポキシ樹脂の製造方法

⑰ 特 願 平2-18748

⑱ 出 願 平2(1990)1月29日

⑲ 発 明 者 湯 川 隆 生 広島県大竹市玖波6丁目8-5

⑲ 発 明 者 三 保 卓 也 山口県玖珂郡玖珂町611-2

⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

明 細 書

1. 発明の名称

変性エポキシ樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) エポキシ当量150～230の低分子のビスフェノール型エポキシ樹脂または低分子の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、およびビスフェノール類または水添ビスフェノール類、およびラクトン化合物を一括に仕込み、下記反応(A)

反応(A)：低分子のビスフェノール型エポキシ樹脂または低分子の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂に、ビスフェノール類または水添ビスフェノール類を付加させる反応および反応(B)

反応(B)：前記反応(A)で得られたエポキシ樹脂中の水酸基にラクトン化合物を開環重合させる反応

を同じ反応工程中で同時に行ない、ラクトン変性エポキシ樹脂を合成することを特徴とする変性エポキシ樹脂の製造方法。

(2) ビスフェノールA付加のための塩基性触媒とラクトン付加のための触媒を共存させることにより、ビスフェノールA付加およびラクトン付加の2つの反応を同時に行なわせる請求項(1)項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、変性エポキシ樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、エポキシ樹脂の第2級水酸基にε-カプロラクトン等のラクトン化合物を開環重合させることにより得られるすぐれた可とう性を有し、かつ架橋剤との反応性のすぐれた第1級水酸基を有する変性エポキシ樹脂の製造法に関する。

エポキシ樹脂、特にビスフェノールAとエピクロロヒドリンから製造されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂は液状から高分子量の固体樹脂にいたるまで種々な品種が得られ、多様な用途に用いられている。

それらの中で低分子量の液状のものは、そのエ

ポキシ基の反応性を利用し、ポリアミンやポリアミド樹脂と常温で硬化させ、接着剤、FRP、床材等に用いられ、多塩基酸無水物と加熱硬化させることにより注型品等、主として電気関係の用途に用いられている。

一方、高分子量化したものは融点が60～150℃のもろい固体樹脂であり、末端エポキシ基の他に第2級の水酸基を有するため、その水酸基の反応を利用した種々なコーティングの分野に使用されている。

例えば、不飽和脂肪酸でエステル化したエポキシエステルは空気乾燥、常温乾燥型塗料としたり、メラミン樹脂を架橋剤とする焼付塗料に、さらにはフェノール樹脂と組合わせた缶用のコーティングに利用されている。

また粉体にして、ブロックイソシアネートを混合することによりエポキシ系粉体塗料にも使われている。

またカチオン電着塗料等にも利用されている。

(従来技術)

を必要とする等、トータルの反応時間がかなり長くなるという問題がある。

また、高温の反応液中にラクトン化合物を添加しなければならない、操作がしにくい等の問題点もある。

(発明の目的)

本発明は、上記の従来技術での反応時間の短縮および操作の簡素化を目的とし、ラクトン変性エポキシ樹脂を簡単に製造する方法に関するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明の変性エポキシ樹脂の製造方法について具体的に説明する。

本発明の変性エポキシ樹脂の製造方法は下記反応(A)および(B)を同じ反応工程中で同時に行なうものである。

反応(A)：低分子のビスフェノール型エポキシ樹脂または低分子の水添ビスフェノール型エポキシ樹脂に、ビスフェノール類または水添ビスフェノール類を付加させる反応。

従来の変性エポキシ樹脂の製造方法は、まず1段目の反応として低分子のエポキシ樹脂(ビスフェノール型または水添ビスフェノール型)にビスフェノール類を付加させ、分子内に水酸基を有するエポキシ樹脂を合成した後、2段目の反応としてこれにラクトン化合物を重合させラクトン変性エポキシ樹脂を合成するものであった。

すなわち、特開昭63-179918号公報に開示されている技術では塩基性触媒を用いて170℃で、1段目反応を4時間で、ひきつづき2段目反応を7時間で反応を継続し、変性エポキシ樹脂を得ている。

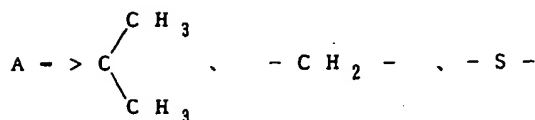
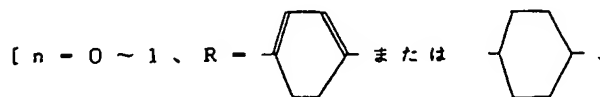
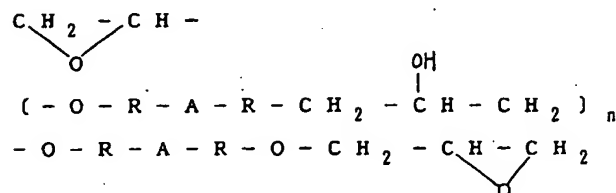
(発明が解決しようとする課題)

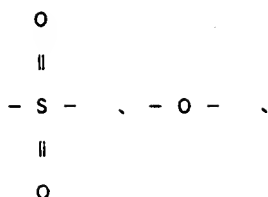
しかし、上記の2段階反応では、それぞれの反応に要する反応時間の他、1段目の反応の進行度をチェックした後ラクトン化合物を添加しなければならない。

したがって、そのチェックに要する時間、ラクトン化合物の添加時間、ラクトン化合物添加時反応液温が一時的に降下するため昇温に要する時間

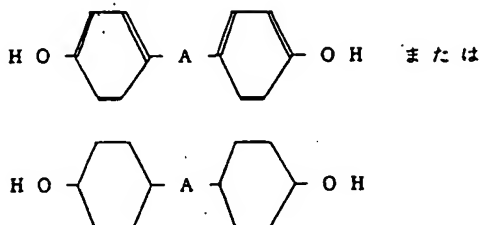
反応(B)：前記反応(A)で得られたエポキシ樹脂中の水酸基にラクトン化合物を開環重合させる反応。

本発明に用いる低分子のビスフェノール型エポキシ樹脂(または水添ビスフェノール型エポキシ樹脂)は下記構造で示される。

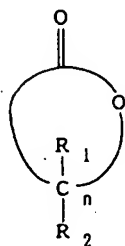




また、ビスフェノール類または水添ビスフェノール類は下記の構造を示す。



ラクトン化合物は下記の構造を示す。



0重量部中3～95重量部、好ましくは5～70重量部を用いる。

その理由は少なすぎる場合は目的とする充分な可撓性を得ることができず、反対に多すぎる場合は樹脂が柔らかくなりすぎるためである。

低分子エポキシ樹脂とビスフェノールとのモル比は2対1～1対1を用いる。

これは未反応の低分子エポキシ樹脂が残らないための理論値である。

低分子のエポキシ樹脂はエポキシ当量150～230のものを用いるが、エポキシ当量150より小さいものは市販されておらず、また230より大きくなると液状ではなく固型樹脂となり本発明の目的を満たさない。

反応温度は80～240℃、好ましくは100～230℃で行なう。

80℃より低い場合は反応速度が小さく、また240℃より高い場合はε-カプロラクトン等のラクトン化合物が沸騰し反応系外に逃げてしまうからである。

[R₁、R₂はHまたはC₁～C₄のアルキル基、アリール基、アリーレン基、n=3～9]

触媒は、ビスフェノール類付加のための塩基性触媒と、ラクトン化合物付加のための触媒の2種類を用いる。

塩基性触媒としてはトリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ピリジンなどの3級アミン、テトラメチルアンモニウムクロライド等の4級アミン塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、塩化リチウム等のアルカリ金属塩などが用いられる。

ラクトン化合物付加反応用触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等のチタン化合物、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート等の有機スズ化合物、さらには塩化第1スズ、臭化第1スズ、ヨウ化第1スズ等を用いることができる。

本発明の製造方法で得られるラクトン変性エポキシ樹脂に占めるラクトン部分の割合は合計10

触媒濃度は、エポキシ樹脂とビスフェノール（または水添ビスフェノール）およびラクトン化合物を合計した重量に対し、塩基性触媒は0.01～2000ppm好ましくは0.1～500ppm、ラクトン付加触媒は0.01～1000ppm、好ましくは0.2～500ppmで行なう。

反応は無溶剤で行なってもよいし、トルエン、キシレン等の活性水素を持たない溶媒中に行なってもよい。

ただし、エステル結合を有する溶媒は一般に好ましくない。なぜなら、反応中にポリラクトン中のエステル基とエステル交換を起こし、エポキシ樹脂に結合していないポリラクトンが生成するおそれがあるからである。

反応はN₂ガス雰囲気下で行なうのが良い。

その理由は樹脂の着色を防ぐためである。

原料の添加はすべて同時に一括して行なってもよいし、より均一な反応を行なわせるためエポキシ樹脂、ビスフェノール類、ラクトンを仕込み、

昇温後、攪拌を行なっている中に触媒を添加してもよい。

反応の終点は、エポキシ当量と残存ラクトン化合物の濃度を逐次モニターして確認するが、ラクトン化合物の消失速度の方が遅いので残存ラクトン化合物の濃度だけモニターしてもよい。

エポキシ当量および残存ラクトン化合物の濃度が所定の範囲になれば昇温をやめ、そのまま製品となる。

本発明のラクトン変性エポキシ樹脂について以下例を挙げて説明するが、これらによって本発明が限定されるものではない。

例中、部は重量部を意味する。

実施例 1

窒素導入管、温度計、冷却管、攪拌装置を備えた4ツ口フラスコにエビコート828（油化シェル社）1000部とビスフェノールA300部とε-カプロラクトン1300部を仕込み、120℃まで昇温した後、系内を減圧し水分を留去させた。窒素雰囲気下で Me_4NCI （テトラメチル

アンモニウムクロライド）0.13部およびテトラブチルチタネート0.026部を添加し、170℃で8時間反応を行なった。

得られたエポキシ樹脂の性状は、第1表の通りであった。

実施例 2

実施例1で減圧操作を行わず、 Me_4NCI を0.065部にして同様の反応を行なった。

得られたエポキシ樹脂の特性値の結果は、第1表の通りだった。

比較例 1

実施例1と同様の装置に、エビコート8281000部とビスフェノールA300部を仕込み、120℃まで昇温させた後、系内を減圧し水分を留去させた。

窒素雰囲気下で Me_4NCI 0.13部を加え170℃で1時間反応を行なった。

この段階でのエポキシ当量は488g/当量であった。

続いてε-カプロラクトン1300部およびテ

表-1

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
実施例1	1000	300	1300	0.13	0.026	170	8	982	33800	4.82
実施例2	1000	300	1300	0.065	0.026	170	8	998	34300	4.38
比較例1	1000	300	1300	0.13	0.026	170	1+9	1013	34800	4.67
比較例2	1000	300	1300	0.065	0.026	170	3+9	967	30900	4.62

上記表-1において各番号は以下の通りである。

- (1) エビコート828
- (2) ビスフェノールA
- (3) ε-カプロラクトン
- (4) Me_4NCI
- (5) テトラブチルチタネート
- (6) 反応温度(℃)
- (7) 反応時間(時間)
- (8) エポキシ当量(g/当量)
- (9) 粘度(cps/50℃)
- (10) 分子量分布= M_w/M_n (以下余白)

トラブチルチタネート0.026部を加え、さらに170℃で9時間反応を継続し変性エポキシ樹脂を得た。

得られたエポキシ樹脂の性状を第1表に示す。

比較例 2

比較例1と同様の操作で、 Me_4NCI を0.065部にして3時間でビスフェノールの付加反応を行なった。

この段階でのエポキシ当量は463g/当量であった。続いてε-カプロラクトン1300部およびテトラブチルチタネート0.026部を加え、さらに170℃で9時間反応を継続し変性エポキシ樹脂を得た。

得られたエポキシ樹脂の特性値の結果は第1表の通りだった。(以下余白)

この比較例から、2段階仕込みで得られたエポキシ樹脂と一括仕込み法で得られたエポキシ樹脂の特性に差がないことを示している。

また、一括仕込法は2段階仕込みにくらべて反応時間が短くなることも示している。

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社